

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242513

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

G09F 9/00

H04N 5/66

(21)Application number : 09-218149

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.07.1997

(72)Inventor : SHIMIZU YOSHINORI
SAKANO AKIMASA

(30)Priority

Priority number : 08198585 Priority date : 29.07.1996 Priority country : JP

08245381 18.09.1996

08359004 27.12.1996 JP

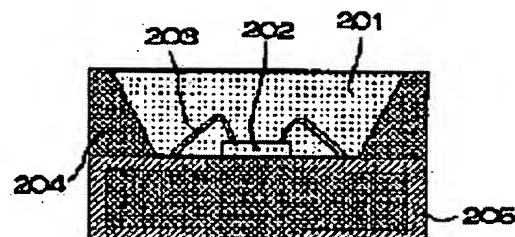
JP

(54) LIGHT EMITTING DIODE AND DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the luminous efficiency deterioration and color slurring of a light emitting diode even when the diode is used for a long time under a high-luminance condition, by respectively constituting the LED chip and photoluminescent phosphor of the diode of a nitride compound semiconductor and cerium-activated yttrium aluminum garnet phosphor.

SOLUTION: An LED chip 202 using a gallium nitride semiconductor is fixed in an enclosure 204 of a chip type LED with an epoxy resin, etc. An epoxy resin in which a $(RE_{1-x}Sm_x)_3(AlyGa_{1-y})_5O_{12}$: Ce phosphor is scattered is uniformly cured as a molded member 201 which protects the LED chip 202, conductive wires, etc., from the external stresses. The cerium-activated yttrium aluminum garnet phosphor is scattered in the epoxy resin as a photoluminescent phosphor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2927279

[Date of registration] 14.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10 - 2 4 2 5 1 3

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

G 0 9 F 9/00

3 3 7

G 0 9 F 9/00

3 3 7 A

H 0 4 N 5/66

1 0 3

H 0 4 N 5/66

1 0 3

審査請求

有

請求項の数7

F D

(全17頁)

(21)出願番号 特願平9-218149

(22)出願日 平成9年(1997)7月28日

(31)優先権主張番号 特願平8-198585

(32)優先日 平8(1996)7月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平8-245381

(32)優先日 平8(1996)9月18日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平8-359004

(32)優先日 平8(1996)12月27日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 清水 義則

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 阪野 顕正

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

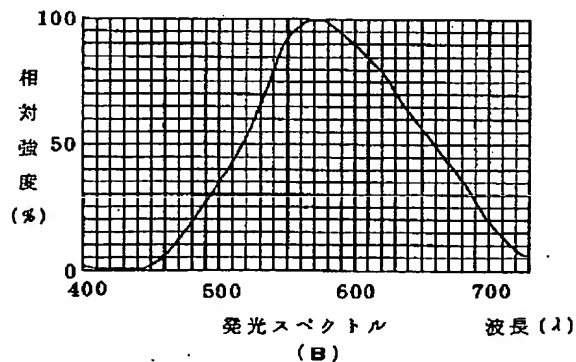
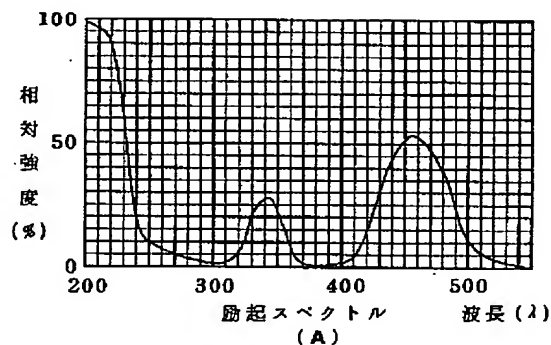
(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘

(54)【発明の名称】発光ダイオード及びそれを用いた表示装置

(57)【要約】

【課題】 高輝度、長時間の使用環境下においても発光光率の低下や色ずれを少なくする。

【解決手段】 発光ダイオードは、LEDチップと、LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光するフォトルミネセンス蛍光体とを有する。LEDチップは、窒化物系化合物半導体で、フォトルミネセンス蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 LEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光するフォトルミネセンス蛍光体とを有する発光ダイオードにおいて、

前記LEDチップが窒化物系化合物半導体で、前記フォトルミネセンス蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 2】 前記窒化物系化合物半導体であるLEDチップの発光スペクトルの主ピークが400nmから530nm内の発光波長を有し、且つ前記フォトルミネセンス蛍光体の主発光波長が前記LEDチップの主ピークより長い請求項1に記載される発光ダイオード。

【請求項 3】 LEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光するフォトルミネセンス蛍光体とを有する発光ダイオードにおいて、

前記LEDチップが窒化物系化合物半導体で、前記フォトルミネセンス蛍光体が $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ 蛍光体であることを特徴とする発光ダイオード。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、REは、Y、Gdから選択される少なくとも一種である。

【請求項 4】 前記窒化物系化合物半導体であるLEDチップの発光スペクトルの主ピークが400nmから530nm内の発光波長を有し、且つ前記フォトルミネセンス蛍光体の主発光波長が前記LEDチップの主ピークより長い請求項3に記載される発光ダイオード。

【請求項 5】 マウント・リードのカップ内に配置させたLEDチップと、該LEDチップと導電性ワイヤーを用いて電氣的に接続させたインナー・リードと、前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LEDチップ、導電性ワイヤー及びマウント・リードとインナー・リードの少なくとも一部を被覆するモールド部材と、を有する発光ダイオードであって、前記LEDチップが窒化ガリウム系化合物半導体であり、かつ前記コーティング部材が $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ 蛍光体を有する透光性樹脂であることを特徴とする発光ダイオード。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、REは、Y、Gdから選択される少なくとも一種である。

【請求項 6】 前記フォトルミネセンス蛍光体の組成が次の一般式で示されることを特徴とする請求項1、請求項3又は請求項5記載の発光ダイオード。

$(Y_{1-p-q-r}Gd_pCe_rSm_s)_3(Al_{1-s}Ga_s)_5O_{12}$
ただし、 $0 \leq p \leq 0.8$

$0.003 \leq q \leq 0.2$

$0.0003 \leq r \leq 0.08$ (ただし、 $p+q+r \leq 1$)

$0 \leq s \leq 1$

【請求項 7】 請求項5記載の発光ダイオードをマトリックス状に配置したLED表示器と、該LED表示器と電氣的に接続させた駆動回路と、を有するLED表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照光式スイッチ及び各種インジケータなどに利用される発光ダイオードに係わり、特に発光素子であるLEDチップからの発光を変換して発光させるフォトルミネセンス蛍光体を有し使用環境によらず高輝度、高効率な発光装置である白色系が発光可能な発光ダイオード及びそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】発光ダイオード（以下、LEDともいう）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。駆動特性が優れ、振動やON/OFF点灯の繰り返しに強いという特長を有する。そのため各種インジケータや種々の光源として利用されている。最近、超高輝度高効率な発光ダイオードとしてRGB（赤、緑、青色）などの発光ダイオードがそれぞれ開発された。これに伴いRGBの三原色を利用したLEDディスプレイが省電力、長寿命、軽量などの特長を生かして飛躍的に発展を遂げつつある。

【0003】発光ダイオードは使用される発光層の半導体材料、形成条件などによって紫外から赤外まで種々の発光波長を放出させることが可能である。また、優れた単色性ピーク波長を有する。

【0004】しかしながら、発光ダイオードは優れた単色性ピーク波長を有するが故に白色系発光光源などとさせるためには、RGBなどが発光可能な各LEDチップをそれぞれ近接して発光させ拡散混色させる必要がある。このような発光ダイオードは、種々の色を自由に発光させる発光装置としては有効であるが、白色系などの色のみを発光させる場合においても赤色系、緑色系及び青色系の発光ダイオード、あるいは青緑色系及び黄色系の発光ダイオードをそれぞれ使用せざるを得ない。LEDチップは、半導体であり色調や輝度のバラツキもまだ相当ある。また、半導体発光素子であるLEDチップがそれぞれ異なる材料を用いて形成されている場合、各LEDチップの駆動電力などが異なり個々に電源を確保する必要がある。そのため、各半導体ごとに電流などを調節して白色系を発光させなければならない。同様に、半導体発光素子であるため個々の温度特性の差や経時変化が異なり、色調が種々変化してしまう。さらに、LEDチップからの発光を均一に混色させなければ色むらを生ずる場合がある。

【0005】そこで、本出願人は先にLEDチップの発

光色を蛍光体で色変換させた発光ダイオードとして特開平 5-152609 号公報、特開平 7-99345 号公報などに記載された発光ダイオードを開発した。これらの発光ダイオードによって、1 種類の LED チップを用いて白色系など他の発光色を発光させることができる。

【0006】具体的には、発光層のエネルギーバンドギャップが大きい LED チップをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LED チップは、LED チップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電氣的に接続させる。そして、LED チップを被覆する樹脂モールド部材中などに LED チップからの光を吸収し波長変換する蛍光体を含有させて形成させてある。

【0007】LED チップからの発光を波長変換した発光ダイオードとして、青色系の発光ダイオードの発光と、その発光を吸収し黄色系を発光する蛍光体からの発光との混色により白色系が発光可能な発光ダイオードなどとしてすることができる。これらの発光ダイオードは、白色系を発光する発光ダイオードとして利用した場合においても十分な輝度が発光する発光ダイオードとすることができる。

【0008】

【発明が解決する課題】発光ダイオードによって励起される蛍光体は、蛍光染料、蛍光顔料さらには有機、無機化合物などから様々なものが挙げられる。また、蛍光体は、発光素子からの発光波長を波長の短いものから長い波長へと変換する、あるいは発光素子からの発光波長を波長の長いものから短い波長へと変換するものがある。

【0009】しかしながら、波長の長いものから短い波長へと変換する場合、変換効率が極めて悪く実用に向かない。また、LED チップ周辺に近接して配置された蛍光体は、太陽光よりも約 30 倍から 40 倍にも及ぶ強照強度の光線にさらされる。特に、発光素子である LED チップを高エネルギーバンドギャップを有する半導体を用い蛍光体の変換効率向上や蛍光体の使用量を減らした場合においては、LED チップから発光した光が可視光域にあるといっても光エネルギーが必然的に高くなる。この場合、発光強度を更に高め長期にわたって使用すると、蛍光体自体が劣化しやすい。蛍光体が劣化すると色調がずれる、あるいは蛍光体が黒ずみ光の外部取り出し効率が低下する場合がある。同様に LED チップの近傍に設けられた蛍光体は、LED チップの昇温や外部環境からの加熱など高温にもさらされる。さらに、発光ダイオードは、一般的に樹脂モールドに被覆されているものの外部環境からの水分の進入などを完全に防ぐことや製造時に付着した水分を完全に除去することはできない。蛍光体によっては、このような水分が発光素子からの高エネルギー光や熱によって蛍光体物質の劣化を促進する場合もある。また、イオン性の有機染料に至って

はチップ近傍では直流電界により電気泳動を起こし、色調が変化する可能性がある。したがって、本願発明は上記課題を解決し、より高輝度、長時間の使用環境下においても発光効率の低下や色ずれの極めて少ない発光ダイオードを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本願発明の請求項 1 の発光ダイオードは、LED チップと、この LED チップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光するフォトルミネセンス蛍光体とを有する。LED チップは、窒化物系化合物半導体で、フォトルミネセンス蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

【0011】また、本発明の請求項 3 の発光ダイオードは、LED チップを窒化ガリウム系化合物半導体とし、フォトルミネセンス蛍光体を、 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体とする。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、RE は、Y、Gd から選択される少なくとも一種である。

【0012】さらにまた、本願発明の請求項 2 と請求項 4 に記載する発光ダイオードは、窒化物系化合物半導体である LED チップの発光スペクトルの主ピークが 400 nm から 530 nm 内の発光波長を有し、且つフォトルミネセンス蛍光体の主発光波長が LED チップの主ピークより長い。

【0013】また、本発明の請求項 5 の発光ダイオードは、マウント・リードのカップ内に配置させた LED チップと、該 LED チップと導電性ワイヤーを用いて電氣的に接続させたインナー・リードと、前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LED チップ、導電性ワイヤー及びマウント・リードとインナー・リードの少なくとも一部を被覆するモールド部材とを有する。この発光ダイオードは、前記 LED チップを窒化ガリウム系化合物半導体とし、かつ前記コーティング部材に、 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を含む透光性樹脂を使用する。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、RE は、Y、Gd から選択される少なくとも一種である。

【0014】さらに、本発明の請求項 6 に記載する発光ダイオードは、前記フォトルミネセンス蛍光体を、次の組成のものとする。

$(\text{Y}_{1-p-q-r}\text{Gd}_p\text{Ce}_q\text{Sm}_r)_3(\text{Al}_{1-s}\text{Ga}_s)_5\text{O}_{12}$
ただし、 $0 \leq p \leq 0.8$

$0.003 \leq q \leq 0.2$

$0.0003 \leq r \leq 0.08$ (ただし、 $p+q+r \leq 1$)

$0 \leq s \leq 1$

【0015】また、請求項 7 に記載の表示装置は、前記請求項 5 に記載する発光ダイオードをマトリックス状に配置した LED 表示器と、該 LED 表示器と電氣的に接続

させた駆動回路と、を有する。

【0016】

【発明の実施の形態】本願発明者は、種々の実験の結果、可視光域における光エネルギーが比較的高いLEDチップからの発光光をフォトルミネセンス蛍光体によって色変換させる発光ダイオードにおいて、特定の半導体及び蛍光体を選択することにより高輝度、長時間の使用時における光効率低下や色ずれを防止できることを見出し本願発明を成すに至った。

【0017】すなわち、発光ダイオードに用いられるLEDチップとしては、

1. LEDチップの発光特性が長期間の使用に対して安定していること。

2. 蛍光体を励起させ二次的な放出を行うのに十分な高輝度、高エネルギーの単色性ピーク波長を効率よく発光可能であることが求められる。また、発光ダイオードに用いられるフォトルミネセンス蛍光体としては、

1. 耐光性に優れていることが要求される。特に、半導体発光素子などの微小領域から強放射されるために太陽光の約30倍から40倍にもおよぶ強照射強度にも十分耐える必要がある。

2. 発光素子との混色を利用するため紫外線ではなく青色系発光で効率よく発光すること。

3. 混色を考慮して緑色系から赤色系の光が発光可能なこと。

4. 発光素子近傍に配置されるため温度特性が良好であること。

5. 色調が組成比あるいは複数の蛍光体の混合比で連続的に変えられること。

6. 発光ダイオードの利用環境に応じて耐候性があることなどの特長を有することが求められる。

【0018】これらの条件を満たすものとして本願発明の発光ダイオードは、発光層に高エネルギーバンドギャップを有する窒化ガリウム系化合物半導体素子と、フォトルミネセンス蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とを組み合わせる。これにより発光素子から放出された可視光域における高エネルギー光を長時間その近傍で高輝度に照射した場合であっても発光色の色ずれや発光輝度の低下が極めて少ない発光ダイオードとすることができるものである。特に、窒化物系化合物半導体としてInGaNの青色発光と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の吸収スペクトルとは非常に良く一致している。また、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の発する蛍光とInGaNの青色光の混色は、演色性の良い良質の白色を得るという点において他の組み合わせにはない極めて特異な性能を有する。

【0019】具体的な発光ダイオードの一例を図1に示し、さらに、チップタイプLEDの断面図を図2に示

す。チップタイプLEDの筐体204内に窒化ガリウム系半導体を用いたLEDチップ202をエポキシ樹脂などを用いて固定させてある。導電性ワイヤー203として金線をLEDチップ202の各電極と筐体に設けられた各電極205とにそれぞれ電氣的に接続させてある。

$(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ 蛍光体をエポキシ樹脂中に混合分散させたものをLEDチップ、導電性ワイヤーなどを外部応力などから保護するモールド部材201として均一に硬化形成させる。このような発光ダイオードに電力を供給させることによってLEDチップ202を発光させる。LEDチップ202からの発光と、その発光によって励起されたフォトルミネセンス蛍光体からの発光光との混色により白色系などが発光可能な発光ダイオードとすることができる。以下、本願発明の構成部材について詳述する。

【0020】(蛍光体) 本願発明の発光ダイオードに用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、半導体発光層から発光された可視光や紫外線で励起されて発光するフォトルミネセンス蛍光体である。具体的なフォトルミネセンス蛍光体として、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

【0021】本明細書においてイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換し、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体を、GaとInの何れかまたは両方で置換する蛍光体を含む広い意味に使用する。

【0022】更に詳しくは、 $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ (但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、REは、Y、Gdから選択される少なくとも一種) である。窒化ガリウム系化合物半導体を用いたLEDチップから発光した光と、ボディカラーが黄色であるフォトルミネセンス蛍光体から発光する光が補色関係にある場合、LEDチップからの発光と、フォトルミネセンス蛍光体からの発光とを混色表示させると、白色系の発光色表示を行うことができる。そのため発光ダイオード外部には、LEDチップからの発光とフォトルミネセンス蛍光体からの発光とがモールド部材を透過する必要がある。したがって、フォトルミネセンス蛍光体をスパッタリング法などにより形成させた蛍光体の層などにLEDチップを閉じこめ、フォトルミネセンス蛍光体層にLEDチップからの光が透過する開口部を1ないし2以上有する或いはLEDチップからの光が透過可能な如き薄膜とした構成の発光ダイオードとしても良い。なお、スパッタリング法などにより形成させた蛍光体は、コーティング部のバインダーを省略することもできる。その膜厚で発光色を調整することもできる。また、フォトルミネセンス蛍光体の粉体を樹脂や硝子中に含有させLEDチップからの光が透過する程度に薄く形成させても良

い。同様に、フォトルミネセンス蛍光体の粉体を樹脂や硝子中に含有させLEDチップからの光が透過する程度に薄く形成させても良い。フォトルミネセンス蛍光体と樹脂などとの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を提供させることができる。

【0023】さらに、フォトルミネセンス蛍光体の含有分布は、混色性や耐久性にも影響する。すなわち、フォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部やモールド部材の表面側からLEDチップに向かってフォトルミネセンス蛍光体の分布濃度が高い場合は、外部環境からの水分などの影響をより受けにくく水分による劣化を抑制しやすい。他方、フォトルミネセンス蛍光体の含有分布をLEDチップからモールド部材表面側に向かって分布濃度が高くなると外部環境からの水分の影響を受けやすいがLEDチップからの発熱、照射強度などの影響がより少なくフォトルミネセンス蛍光体の劣化を抑制することができる。このような、フォトルミネセンス蛍光体の分布は、フォトルミネセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度やフォトルミネセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光体の分布濃度を、種々選択することができる。

【0024】本願発明のフォトルミネセンス蛍光体は、特にLEDチップと接する、あるいは近接して配置され照射強度として $(E_e) = 3W \cdot cm^{-2}$ 以上 $10W \cdot cm^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性を有し、優れた発光特性の発光ダイオードとすることができる。

【0025】本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、図4に示すように、励起スペクトルのピークを450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも図4に示すように、580nm付近にあり700nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【0026】また、本願発明のフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中にGd（ガドリニウム）を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネセンスの発光輝度は低下する傾向にある。

【0027】しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成の内、

Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

【0028】AlをGaに置換させる場合、発光効率と発光波長を考慮してAl:Ga=6:4から1:1の間の比率に設定することが好ましい。同様に、Yの一部をGdで置換することはY:Gd=9:1から1:9の範囲の比率に設定することが好ましく、4:1から2:3の範囲に設定することがより好ましい。Gdへの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなる。また、Gdへの置換が6割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する傾向にある。特に、LEDチップの発光波長によるがイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成の内Y:Gd=4:1から2:3の範囲とすることにより1種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いて黒体放射軌跡におおよそ沿って白色光が発光可能な発光ダイオードとすることができる。なお、Y:Gd=2:3より多く1:4では輝度は低くなるものの電球色が発光可能な発光ダイオードとすることができる。また、Ceの含有（置換）は、0.003から0.2含有させることにより相対発光輝度が70%以上となる。（なお、相対発光輝度は、 $q = 0.03$ の蛍光体の発光輝度を100%とした場合における発光輝度である。）0.003未満では、Ceによるフォトルミネセンスの励起発光中心の数が減少することで輝度が低下し、逆に、0.2より大きくなると濃度消光が生ずる。（濃度消光とは、蛍光体の輝度を高めるため付活材の濃度を増加していくと、ある最適値以上の濃度では発光強度が低下することをいう。）

【0029】本願発明のフォトルミネセンス蛍光体は、このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。また、254nmや365nmなどのHg輝線ではほとんど励起されず450nm付近などの青色系LEDチップからの光による励起効率が高い。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を白色系発光に変換するための理想条件を備えている。

【0030】表1は、本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体の組成と発光特性の一例を示す。（なお、測定条件は、460nmの青色光で励起して観測してある。また、輝度と効率は、相対値で表してある。）

【0031】

【表1】

10

20

30

40

フォトルミネッセンス蛍光体の組成	CIE色度座標		輝度 Y	エネルギー効率 ENG
	x	y		
$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.41	0.56	100	100
$Y_3(A_{1-a}G_{a-1})_5O_{12} : Ce$	0.32	0.56	61	63
$Y_3(A_{1-a}G_{a-1})_5O_{12} : Ce$	0.29	0.54	55	67
$(Y_{b-1}G_{b-1})_3Al_5O_{12} : Ce$	0.45	0.53	102	108
$(Y_{b-1}G_{b-1})_3Al_5O_{12} : Ce$	0.47	0.52	102	113
$(Y_{b-1}G_{b-1})_3Al_5O_{12} : Ce$	0.49	0.51	97	113
$(Y_{b-1}G_{b-1})_3Al_5O_{12} : Ce$	0.50	0.50	72	86

【0032】また、窒化ガリウム系半導体を用いたLEDチップと、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体(YAG)に希土類元素のサマリウム(Sm)を含有させたフォトルミネッセンス蛍光体と、を有する発光ダイオードとすることによりさらに光効率を向上させることができる。

【0033】このようなフォトルミネッセンス蛍光体は、Y、Gd、Ce、Sm、Al及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0034】Smを含有する $(Y_{1-p-q-r}Gd_pCe_qSm_r)_3Al_5O_{12}$ 蛍光体は、Gdの含有量の増加に関わらず温度特性の低下が少ない。このようにSmを含有させることにより、高温におけるフォトルミネッセンス蛍光体の発光輝度は大幅に改善される。その改善される程度はGdの含有量が高くなるほど大きくなる。すなわち、Gdを増加してフォトルミネッセンス蛍光体の発光色調に赤みを付与した組成ほどSmの含有による温度特性改善に効果的であることが分かった。(なお、ここでの温度特性とは、450nmの青色光による常温(25°C)における励起発光輝度に対する、同蛍光体の高温(200°C)における発光輝度の相対値(%)で表している。)

【0035】Smの含有量は $0.0003 \leq r \leq 0.08$ の範囲で温度特性が60%以上となり好ましい。この範囲よりrが小さいと、温度特性改良の効果が小さくなる。また、この範囲よりrが大きくなると温度特性は逆に低下してくる。 $0.0007 \leq r \leq 0.02$ の範囲で

は温度特性は80%以上となり最も好ましい。

【0036】本願発明の発光ダイオードにおいてこのようなフォトルミネッセンス蛍光体は、2種類以上の $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12} : Ce$ フォトルミネッセンス蛍光体を混合させてもよい。すなわち、Al、Ga、Y及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12} : Ce$ フォトルミネッセンス蛍光体を混合させてRGBの波長成分を増やすことができる。これに、カラーフィルターを用いることによりフルカラー液晶表示装置用としても利用できる。

【0037】(LEDチップ102、202、702)LEDチップは、図1に示すように、モールド部材104に埋設されることが好ましい。本願発明の発光ダイオードに用いられるLEDチップとは、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体である。ここで、窒化物系化合物半導体(一般式 $In_iGa_jAl_kN$ 、但し、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i+j+k=1$)としては、InGaNや各種不純物がドーパされたGaNを始め、種々のものが含まれる。発光素子であるLEDチップは、MOCVD法等により基板上にInGaN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。特に、本願発明においては、LEDチップの活性層をInGaNの単一量子井戸構造とすることにより、フォトルミネッセンス蛍光体の劣化がなく、より高輝度に発光する発光ダイオードとして利用することができる。

【0038】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO等の材料が用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いるこ

とが好ましい。このサファイヤ基板上にGa₂N、AlN等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。窒化ガリウム系半導体は、不純物をドーブしない状態でN型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のN型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、N型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、P型ドーパントをドーブしただけではP型化しにくいいためP型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりP型化させることが好ましい。エッチングなどによりP型半導体及びN型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。

【0039】次に、形成された半導体ウェハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウェハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライパーにより半導体ウェハーに極めて細いスクライプライン（経線）を例えば碁盤目状に引いた後、外力によってウェハーを割り半導体ウェハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるLEDチップを形成させることができる。

【0040】本願発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、フォトルミネセンス蛍光体との補色関係や樹脂劣化等を考慮して発光素子の発光波長は400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップとフォトルミネセンス蛍光体との効率をそれぞれより向上させるためには、450nm以上475nm以下がさらに好ましい。本願発明の白色系発光ダイオードの発光スペクトルを図3に示す。450nm付近にピークを持つ発光がLEDチップからの発光であり、570nm付近にピークを持つ発光がLEDチップによって励起されたフォトルミネセンスの発光である。なお、本願発明のLEDチップに加えて、蛍光体を励起しないLEDチップを一緒に用いることもできる。

【0041】具体的には、フォトルミネセンス蛍光体が励起可能な窒化物系化合物半導体であるLEDチップに加えて、フォトルミネセンス蛍光体を実質的に励起しない発光層がガリウム燐、ガリウムアルミニウム砒素、ガリウム砒素燐やインジウムガリウムアルミニウム燐などであるLEDチップを配置させる。フォトルミネセンス蛍光体を励起しないLEDチップからの光は、蛍光体自体に吸収されることなく外部に放出される。そのた

め、効率よく紅白が発光可能な発光ダイオードなどとしてすることができる。

【0042】（導電性ワイヤー103、203）導電性ワイヤー103、203としては、LEDチップ102、202の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては0.01cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上が好ましく、より好ましくは0.5cal/(s)(cm²)(°C/cm)以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤーの直径は、好ましくは、Φ10μm以上、Φ45μm以下である。特に、蛍光体が含有されたコーティング部と蛍光体が含有されていないモールド部材との界面で導電性ワイヤーが断線しやすい。それぞれ同一材料を用いたとしても蛍光体が入ることにより実質的な熱膨張量が異なるため断線しやすいと考えられる。そのため、導電性ワイヤーの直径は、25μm以上がより好ましく、発光面積や扱い易さの観点から35μm以下がより好ましい。このような導電性ワイヤーとして具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤーは、各LEDチップの電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

【0043】（マウント・リード105）マウント・リード105としては、LEDチップ102を配置させるものであり、ダイボンド機器などで積載するのに十分な大きさがあれば良い。また、LEDチップを複数設置しマウント・リードをLEDチップの共通電極として利用する場合においては、十分な電気伝導性とボンディングワイヤー等との接続性が求められる。また、マウント・リード上のカップ内にLEDチップを配置すると共に蛍光体を内部に充填させる場合は、近接して配置させた別の発光ダイオードからの光により疑似点灯することを防止することができる。

【0044】LEDチップ102とマウント・リード105のカップとの接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウンLEDチップなどによりマウント・リードと接着させると共に電氣的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、金属バンプ等を用いることができる。さらに、発光ダイオードの光利用効率を向上させるためにLEDチップが配置されるマウント・リードの表面を鏡面状とし、表面に反射機能を持たせても良い。この場合の表面粗さは、0.1S以上0.8S以下が好ましい。また、マウント・リードの具体的な電気抵抗としては300μΩ-cm以下が好ましく、より好ましくは、3μΩ-cm以下である。また、マウント・リード上に複数のLEDチップを積置する場合は、LEDチップか

らの発熱量が多くなるため熱伝導度がよいことが求められる。具体的には、 $0.01 \text{ cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)$ ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) 以上が好ましくより好ましくは $0.5 \text{ cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)$ ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) 以上である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、メタライズパターン付きセラミック等が挙げられる。

【0045】(インナー・リード106) インナー・リード106としては、マウント・リード105上に配置されたLEDチップ102と接続された導電性ワイヤー103との接続を図るものである。マウント・リード上に複数のLEDチップを設けた場合は、各導電性ワイヤー同士が接触しないよう配置できる構成とする必要がある。具体的には、マウント・リードから離れるに従って、インナー・リードのワイヤーボンディングさせる端面の面積を大きくすることなどによってマウント・リードからより離れたインナー・リードと接続させる導電性ワイヤーの接触を防ぐことができる。導電性ワイヤーとの接続端面の粗さは、密着性を考慮して1.6S以上10S以下が好ましい。インナー・リードの先端部を種々の形状に形成させるためには、あらかじめリードフレームの形状を型枠で決めて打ち抜き形成させてもよく、あるいは全てのインナー・リードを形成させた後にインナー・リード上部の一部を削ることによって形成させても良い。さらには、インナー・リードを打ち抜き形成後、端面方向から加圧することにより所望の端面の面積と端面高さを同時に形成させることもできる。

【0046】インナー・リードは、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が良いことが求められる。具体的な電気抵抗としては、 $300 \mu\Omega - \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3 \mu\Omega - \text{cm}$ 以下である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀をメッキしたアルミニウム、鉄、銅等が挙げられる。

【0047】(コーティング部101) 本願発明に用いられるコーティング部101とは、モールド部材104とは別にマウント・リードのカップに設けられるものでありLEDチップの発光を変換するフォトルミネセンス蛍光体が含有されるものである。コーティング部の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、フォトルミネセンス蛍光体と共に拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。

【0048】(モールド部材104) モールド部材104は、発光ダイオードの使用用途に応じてLEDチップ102、導電性ワイヤー103、フォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部101などを外部から保護するために設けることができる。モールド部材は、

一般には樹脂を用いて形成させることができる。また、フォトルミネセンス蛍光体を含有させることによって視野角を増やすことができるが、樹脂モールドに拡散剤を含有させることによってLEDチップ102からの指向性を緩和させ視野角をさらに増やすことができる。更にまた、モールド部材104を所望の形状にすることによってLEDチップからの発光を集束させたり拡散させたりするレンズ効果を持たせることができる。従って、モールド部材104は複数積層した構造でもよい。具体的には、凸レンズ形状、凹レンズ形状さらには、発光観測面から見て楕円形状やそれらを複数組み合わせた物である。モールド部材104の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。さらに、拡散剤に加えてモールド部材中にもフォトルミネセンス蛍光体を含有させることもできる。したがって、フォトルミネセンス蛍光体はモールド部材中に含有させてもそれ以外のコーティング部などに含有させて用いてもよい。また、コーティング部をフォトルミネセンス蛍光体が含有された樹脂、モールド部材を硝子などとした異なる部材を用いて形成させても良い。この場合、生産性良くより水分などの影響が少ない発光ダイオードとすることができる。また、屈折率を考慮してモールド部材とコーティング部とを同じ部材を用いて形成させても良い。本願発明においてモールド部材に拡散剤や着色剤を含有させることは、発光観測面側から見た蛍光体の着色を隠すことができる。なお、蛍光体の着色とは、本願発明のフォトルミネセンス蛍光体が強い外光からの光のうち、青色成分を吸収し発光する。そのため黄色に着色しているように見えることである。特に、凸レンズ形状などモールド部材の形状によっては、着色部が拡大されて見えることがある。このような着色は、意匠上など好ましくない場合がある。モールド部材に含有された拡散剤は、モールド部材を乳白色に着色剤は所望の色に着色することで着色を見えなくさせることができる。したがって、このような発光観測面側からフォトルミネセンス蛍光体の色が観測されることはない。また、LEDチップから放出される光の主発光波長が430nm以上では、光安定化剤である紫外線吸収剤をモールド部材中に含有させた方が耐候性上より好ましい。

【0049】(表示装置) 本願発明の発光ダイオードをLED表示器に利用した場合、RGBをそれぞれ発光する発光ダイオードの組み合わせだけによるLED表示器よりも、より高精細に白色系表示させることができる。従来の装置が、3個の発光ダイオードで白色表示するのに対して、本発明の装置は1個の発光ダイオードで白色表示できるからである。すなわち、従来の表示装置は、発光ダイオードを組み合わせることで白色系などを混色表示さ

せるためには、RGBの各発光ダイオードをそれぞれ同時に発光せざるを得ない。そのため赤色系、緑色系、青色系のそれぞれ単色表示した場合に比べて、一画素あたりの表示領域が大きくなる。したがって、白色系の表示の場合においては、RGB単色のモノクローム表示に比較して、高精細に表示させることができない。また、白色系の表示は各発光ダイオードの発光出力を調節して表示させるため、各半導体の温度特性などを考慮し種々調整しなければならない。さらに、混色による表示であるが故にLED表示器の視認する方向や角度によって、RGBの発光ダイオードが部分的に遮光され表示色が変わる場合もある。本願発明の発光ダイオードをRGBの発光ダイオードに代えて使用する表示装置は、より高精細化が可能となると共に、安定して白色系に発光でき、さらに、色むらを少なくできる特長がある。また、本発明の発光ダイオードは、RGBの各発光ダイオードとともに使用することもできる。この表示装置は、輝度を向上させることができる。

【0050】また、本願発明の発光ダイオードを用いたLED表示器を図5に示す。この図のLED表示器は、本願発明の白色系発光ダイオードのみを用いて、白黒用のLED表示装置に使用される。白黒用のLED表示器は、本願発明の発光ダイオード501のみをマトリックス状などに配置している。この図のLED表示器を備える表示装置は、RGBの発光ダイオードを備えない。このため、RGB発光ダイオード用の複数の駆動回路を必要としない。複数の駆動回路に代わって、白色系発光ダイオード用の駆動回路で、LED表示器を駆動できる。

【0051】LED表示器は、駆動回路である点灯回路などと電気的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なディスプレイ等とすることができる。駆動回路を図6に示す。駆動回路は、入力される表示データを一時的に記憶させる画像データ記憶手段であるRAM(Random Access Memory)603と、RAM603に記憶されるデータから、LED表示器1のそれぞれの発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路604と、階調制御回路604の出力信号でスイッチングされて、発光ダイオードを点灯させるドライバ602とを備える。階調制御回路604は、RAM603に記憶されるデータからLED表示器1の発光ダイオード点灯時間を演算して点滅させるパルス信号を出力する。

【0052】したがって、白黒用のLED表示器は、RGBのフルカラー表示器と異なり、回路構成を簡略化できると共に高精細化できる。そのため、安価にRGBの発光ダイオードの特性に伴う色むらなどのないディスプレイとすることができるものである。また、従来の赤色、緑色のみを用いたLED表示器に比べ人間の目に対する刺激が少なく長時間の使用に適している。

【0053】本願発明の発光ダイオードは、白色発光ダイオード(W)として図9の如く、RGBにそれぞれ発光する発光ダイオードに加えて使用することもできる。図中900は、LED表示器の一部を表し900が一絵素を構成する。このLED表示器は、駆動回路である点灯回路などと電気的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なディスプレイ等とすることができる。駆動回路は、モノクロームの表示装置と同じように、入力される表示データを一時的に記憶させる、画像データ記憶手段であるRAM(Random Access Memory)と、RAMに記憶されるデータから各発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と、階調制御回路の出力信号でスイッチングされて、各発光ダイオードを点灯させるドライバとを備える。ただし、この駆動回路は、RGBと白色系に発光する発光ダイオードに専用の回路を必要とする。階調制御回路は、RAMに記憶されるデータから、それぞれの発光ダイオードの点灯時間を演算して、点滅させるパルス信号を出力する。ここで、白色系の表示を行う場合は、RGB各発光ダイオードを点灯するパルス信号のパルス幅を短く、あるいは、パルス信号のピーク値を低く、あるいは全くパルス信号を出力しない。他方、それを補償するように白色系発光ダイオードにパルス信号を出力する。これにより、LED表示器の白色を表示する。

【0054】したがって、白色系発光ダイオードを所望の輝度で点灯させるためのパルス信号を演算する階調制御回路としてCPUを別途備えることが好ましい。階調制御回路から出力されるパルス信号は、白色系発光ダイオードのドライバに入力されてドライバをスイッチングさせる。ドライバがオンになると白色系発光ダイオードが点灯され、オフになると消灯される。

【0055】(信号機)本願発明の発光ダイオードを表示装置の1種である信号機として利用した場合、長時間安定して発光させることが可能であると共に発光ダイオードの一部が消灯しても色むらなどが生じないという特長がある。本願発明の発光ダイオードを用いた信号機の概略構成として、導電性パターンが形成された基板上に白色系発光ダイオードを配置させる。このような発光ダイオードを直列又は直並列に接続された発光ダイオードの回路を発光ダイオード群として扱う。発光ダイオード群を2つ以上用いそれぞれ渦巻き状に発光ダイオードを配置させる。全ての発光ダイオードが配置されると円状に全面に配置される。各発光ダイオード及び基板から外部電力と接続させる電源コードをそれぞれ、ハンダにより接続させた後、鉄道用信号用の筐体内に固定させる。LED表示器は、遮光部材が付いたアルミダイキャストの筐体内に配置され表面にシリコンゴムの充填材で封止されている。筐体の表示面は、白色レンズを設けてある。また、LED表示器の電気的配線は、筐体の裏面か

らゴムパッキンを通し筐体内を密閉する。これにより白色系信号機を形成することができる。本願発明の発光ダイオードを、複数の群に分け中心部から外側に向け輪を描く渦巻き状などに配置し、並列接続させることでより信頼性が高い信号機とさせることができる。中心部から外側に向け輪を描くとは連続的に輪を描くものも断続的に配置するものをも含む。したがって、LED表示器の表示面積などにより配置される発光ダイオードの数や発光ダイオード群の数を種々選択することができる。この信号機により、一方の発光ダイオード群や一部の発光ダイオードが何らかのトラブルにより消灯したとしても他方の発光ダイオード群や残った発光ダイオードにより信号機を円形状に均一に発光させることが可能となるものである。また、色ずれが生ずることもない。渦巻き状に配置してあることから中心部を密に配置することができ電球発光の信号と何ら違和感なく駆動させることができる。

【0056】(面状発光光源) 本願発明の発光ダイオードは、図7に示すように、面状発光光源とすることもできる。図に示す面状発光光源の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体をコーティング部や導光板上の散乱シート706に含有させる。あるいはバインダー樹脂と共に散乱シート706に塗布などさせシート状701に形成しモールド部材を省略しても良い。具体的には、絶縁層及び導電性パターンが形成されたコの字形状の金属基板703内にLEDチップ702を固定する。LEDチップと導電性パターンとの電気的導通を取った後、フォトルミネセンス蛍光体をエポキシ樹脂と混合攪拌しLEDチップ702が積載された金属基板703上に充填させる。こうして固定されたLEDチップは、アクリル性導光板704の端面にエポキシ樹脂などで固定される。導光板704の一方の主面上には、蛍現象防止のため白色散乱剤が含有されたフィルム状の反射部材707を配置させてある。同様に、導光板の裏面側全面やLEDチップが配置されていない端面上にも反射部材705を設け発光効率を向上させてある。これにより、LCDのバックライトとして十分な明るさを得られる面状発光光源の発光ダイオードとすることができる。液晶表示装置として利用する場合は、導光板704の主面上に不図の透光性導電性パターンが形成された硝子基板間に注入された液晶装置を介して配された偏光板により構成させることができる。以下、本願発明の実施例について説明するが、本願発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0057】

【実施例】

(実施例1) 発光素子として発光ピークが450nm、半値幅30nmのInGa_N半導体を発光層に用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイア基板上にTMG(トリメチルガリウム)ガス、TMI(トリメチルイン

ジュウム)ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。成膜時に、ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgと、を切り換えることによってN型導電性やP型導電性を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。半導体発光素子としては、N型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、P型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、P型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層を形成させた。N型導電性を有するコンタクト層と、P型導電性を有するクラッド層との間に厚さ約3nmであり、単一量子井戸構造とされるノンドープInGa_Nの活性層を形成した。(なお、サファイア基板には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層としてある。また、P型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)

【0058】エッチングによりPN各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウェハーをスクライプラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させた。

【0059】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにLEDチップをエポキシ樹脂でダイボンディングした。LEDチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ直径が30μmの金線でワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【0060】一方、フォトルミネセンス蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。フォトルミネセンス蛍光体は、Y(イットリウム)がGd(ガドリニウム)で約2割置換されたイットリウム・アルミニウム酸化物として(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ceが形成された。なお、Ceの置換は、0.03であった。

【0061】形成された(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ce蛍光体80重量部、エポキシ樹脂100重量部をよく混合してスラリーとさせた。このスラリーをLEDチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に注入させた。注入後、フォトルミネセンス蛍光体が含有された樹脂を130℃1時間で硬化させた。こうしてLEDチップ上に厚さ120μmのフォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部が形成された。なお、コーティング部には、LEDチップに向かってフォトルミネセンス蛍光体が徐々に多くしてある。照射強度は、約3.

5 W/cm²であった。その後、さらにLEDチップやフォトルミネセンス蛍光体を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中にフォトルミネセンス蛍光体のコーティング部が形成されたリードフレームを挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間にて硬化させた。こうして形成された発光ダイオードは、発光観測正面から視認するとフォトルミネセンス蛍光体のボディカラーにより中央部が黄色っぽく着色していた。

【0062】こうして得られた白色系が発光可能な発光ダイオードの色度点、色温度、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点(x=0.302、y=0.280)、色温度8080K、Ra(演色性指数)=87.5と三波長型蛍光灯に近い性能を示した。また、発光効率率は9.5lm/wと白色電球並であった。さらに寿命試験として温度25℃60mA通電、温度25℃20mA通電、温度60℃90%RH下で20mA通電の各試験においても蛍光体に起因する変化は観測されず通常の青色発光ダイオードと寿命特性に差がないことが確認できた。

【0063】(比較例1)フォトルミネセンス蛍光体(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ceから(ZnCd)S:Cu、Alとした以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードの形成及び寿命試験を行った。形成された発光ダイオードは通電直後、実施例1と同様白色系の発光が確認されたが輝度が低かった。また、寿命試験においては、約100時間で出力がゼロになった。劣化原因を解析した結果、蛍光体が黒化していた。

【0064】これは、発光素子の発光光と蛍光体に付着していた水分あるいは外部環境から進入した水分により光分解し蛍光体結晶表面にコロイド状亜鉛金属を析出し外観が黒色に変色したものと考えられる。温度25℃20mA通電、温度60℃90%RH下で20mA通電の寿命試験結果を実施例1と共に図8に示す。輝度は初期値を基準にしそれぞれの相対値を示す。また、実線が実施例1であり波線が比較例1を示す。

【0065】(実施例2)LEDチップの窒化物系化合物半導体を実施例1よりもInの含有量を増やし発光ピークを460nmとした。同様にフォトルミネセンス蛍光体として実施例1よりもGdの含有量を増やし(Y_{0.6}Gd_{0.4})₃Al₅O₁₂:Ceとした以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを100個形成し寿命試験を行った。

【0066】こうして得られた白色系が発光可能な発光ダイオードの色度点、色温度、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点(x=0.375、y=0.370)、色温度4400K、Ra(演色性指数)=86.0であった。さらに寿命試験においては、形成させた発光ダイオード100個平均で行った。寿命試験前の光度

を100%とし1000時間経過後における平均光度を調べた。寿命試験後も98.8%であり特性に差がないことが確認できた。この実施例のフォトルミネセンス蛍光体と、LEDチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図10(A)、(B)、(C)にそれぞれ示している。

【0067】(実施例3)フォトルミネセンス蛍光体Y、Gd、Ceの希土類元素に加えSmを含有させ(Y_{0.39}Gd_{0.57}Ce_{0.03}Sm_{0.01})₃Al₅O₁₂蛍光体とした以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを100個形成した。この発光ダイオードを130℃の高温下において点灯させても実施例1の発光ダイオードと比較して平均温度特性が8%ほど良好であった。

【0068】(実施例4)本願発明の発光ダイオードを図5のごとくLED表示器の1つであるディスプレイに利用した。実施例1と同様にして形成させた発光ダイオードを銅パターンを形成させたセラミックス基板上に、16×16のマトリックス状に配置させた。基板と発光ダイオードとは自動ハンダ実装装置を用いてハンダ付けを行った。次にフェノール樹脂によって形成された筐体504内部に配置し固定させた。遮光部材505は、筐体と一体成形させてある。発光ダイオードの先端部を除いて筐体、発光ダイオード、基板及び遮光部材の一部をピグメントにより黒色に着色したシリコンゴム406によって充填させた。その後、常温、72時間でシリコンゴムを硬化させLED表示器を形成させた。このLED表示器と、入力される表示データを一時的に記憶させるRAM(Random Access Memory)及びRAMに記憶されるデータから発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と階調制御回路の出力信号でスイッチングされて発光ダイオードを点灯させるドライバとを備えたCPUの駆動手段と、を電気的に接続させてLED表示装置を構成した。LED表示器を駆動させ白黒LED表示装置として駆動できることを確認した。

【0069】(実施例5)実施例5の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式(Y_{0.2}Gd_{0.8})₃Al₅O₁₂:Ceで表される蛍光体を用いた以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを100個形成させた。こうして得られた発光ダイオードの色度点(平均値)は(x=0.450、y=0.420)であり電球色を発光することができた。また、実施例5の発光ダイオードは、実施例1の発光ダイオードと比較して輝度が約40%低かった。しかし、寿命試験においては実施例1と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネセンス蛍光体、LEDチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図11(A)、(B)、(C)にそれぞれ示している。

【0070】(実施例6)実施例6の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式Y₃Al₅O

12: Ceで表される蛍光体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを 100 個形成させた。実施例 6 の発光ダイオードは、実施例 1 の発光ダイオードと比較してやや黄緑色がかった白色であった。しかし、寿命試験においては実施例 1 と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体、LED チップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図 12 (A)、(B)、(C) に示している。

【0071】(実施例 7) 実施例 7 の発光ダイオードは、フォトルミネッセンス蛍光体として一般式 $Y_3(A_{1-x}G_{x-0.5}O_{12}:Ce)$ で表される蛍光体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを 100 個形成させた。実施例 7 の発光ダイオードは、緑色がかった輝度が低かった。しかし、寿命試験においては実施例 1 と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体、LED チップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、順番に図 13

(A)、(B)、(C) に示している。

【0072】(実施例 8) 実施例 8 の発光ダイオードは、フォトルミネッセンス蛍光体として一般式 $Gd_3(A_{1-x}G_{x-0.5}O_{12}:Ce)$ で表される Y を含まない蛍光体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを 100 個形成させた。実施例 8 の発光ダイオードは、輝度が低い、寿命試験において実施例 1 と同様に優れた耐候性を示していた。

【0073】(実施例 9) 実施例 9 の発光ダイオードは、フォトルミネッセンス蛍光体として一般式 $Y_3In_xO_{12}:Ce$ で表される Al を含まない蛍光体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを 100 個形成させた。実施例 9 の発光ダイオードは、輝度が低い、寿命試験において実施例 1 と同様に優れた耐候性を示していた。

【0074】

【発明の効果】本願発明の発光ダイオードは、窒化物系化合物半導体の発光素子と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体や $(RE_{1-x}Sm_x)_3(A_{1-y}G_{1-y}O_{12}:Ce)$ 蛍光体を組み合わせることにより長時間高輝度時の使用においても発光効率が高い発光ダイオードを実現する。さらに、本願発明の発光ダイオードは、信頼性や省電力化、小型化さらには色温度の可変性など車載や航空産業、一般電気機器に表示の他に照明として新たな用途を開くことができる。特に、本願発明に用いられるフォトルミネッセンス蛍光体は、短残光であり 120 nsec という応答速度を有する光源などとして利用することもできる。また、発光色を白色にして、人間の目で長時間視認する場合には刺激が少なく目に優しい発光ダイオードとすることができる。さらに、LED チップは単色性ピーク波長を有するといってもある程度のスペクトル幅を持つため演色性が高い。広く光源として使用する場合には欠かせない長所

となる。即ち、発光ダイオードを用いてスペクトル幅の広いスキャナー用の光源などとすることもできる。

【0075】特に、本願発明の請求項 1 または 3 に記載の構成とすることにより高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光効率の低下が極めて少ない白色系が発光可能な発光ダイオードなど種々の発光ダイオードとすることができる。また、樹脂劣化に伴う輝度の低下も抑制させることができる。

【0076】本発明の請求項 2 又は請求項 4 の構成とすることにより、効率よく発光することができる。すなわち、一般に、蛍光体は短波長側から長波長側に変換させる方が効率がよい。また、発光ダイオードにおいては紫外光が樹脂（モールド部材やコーティング部材に樹脂を用いた場合）を劣化させるために可視光の方が好ましい。本願発明は、可視光のうち短波長側の青色光を利用し、フォトルミネッセンス蛍光体によってそれよりも長波長側の光に効率よく変換させることができる。さらに、変換された光は LED チップから放出される光よりも長波長側（すなわち、蛍光体からの光エネルギーは、LED チップのバンドギャップよりも小さい）になっている。そのため、フォトルミネッセンス蛍光体などによって非発光観測面側であるマウント・リード側などに反射散乱されても LED チップに吸収されにくい。そのためにフォトルミネッセンス蛍光体により変換された光が、LED チップ側に向かったとしても LED チップに吸収されずマウント・リードのカップなどで反射され効率よく発光することが可能となる。

【0077】本願発明の請求項 5 の構成とすることにより、高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光効率の低下が極めて少ない発光ダイオードなど種々の発光ダイオードとすることができる。に加えて、発光ダイオードを複数近接して配置した場合においても他方の発光ダイオードからの光により蛍光体が励起され疑似点灯されることを防止させることができる。また、LED チップ自体の発光むらを蛍光体により分散することができるためより均一な発光光を有する発光ダイオードとすることができる。通常、LED チップから放出される光は、LED に電力を供給する電極を介して光が放出される。放出された光は、LED チップに形成された電極の陰となる。電極により一定の不要な発光パターンをとる。そのため全方位的に均等に光を放出することができない。本願発明は、フォトルミネッセンス蛍光体によって LED チップからの光を散乱させるため発光ダイオードから均一な発光をさせることができ不要な発光パターンをとることはない。

【0078】本願発明の請求項 6 の構成とすることにより、より温度依存性の少ない発光ダイオードとすることができる。

【0079】本願発明の請求項 7 の構成とすることにより、比較的安価で高精細な LED 表示装置や視認角度に

よって色むらの少ないLED表示装置とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本願発明の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図2】図2は、本願発明の他の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図3】図3は、本願発明の発光ダイオードの発光スペクトルの一例を示した図である。

【図4】図4 (A) は、本願発明に使用されるフォトルミネッセンス蛍光体の吸収スペクトルの一例を示し、図4 (B) は、本願発明に使用されるフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルの一例を示した図である。

【図5】図5は、本願発明の発光ダイオードを用いたLED表示装置の模式図である。

【図6】図6は、図5に用いられるLED表示装置のブロック図である。

【図7】図7は、本願発明の発光ダイオードを用いた別のLED表示装置の模式図である。

【図8】図8 (A) は、本願発明の実施例1と比較のために示した比較例1の発光ダイオードとの温度25℃20mA通電における寿命試験を示し、図8 (B) は、本願発明の実施例1と比較のために示した比較例1の発光ダイオードとの温度60℃90%RH下で20mA通電における寿命試験を示したグラフである。

【図9】図9は、本願発明の発光ダイオードに加えRGBがそれぞれ発光可能な発光ダイオードを一絵素として配置させた表示装置の部分正面図である。

【図10】図10 (A) は、 $(Y_{0.6}Gd_{0.4})_3Al_5O_{12}:Ce$ で表される実施例2のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。図10 (B) は、主ピーク波長が460nmを有する実施例2のLEDチップの発光スペクトルを示す。図10 (C) は、実施例2の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

【図11】図11 (A) は、 $(Y_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}:Ce$ で表される実施例5のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。図11 (B) は、主ピーク波長が450nmを有する実施例5のLEDチップの

発光スペクトルを示す。図11 (C) は、実施例5の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

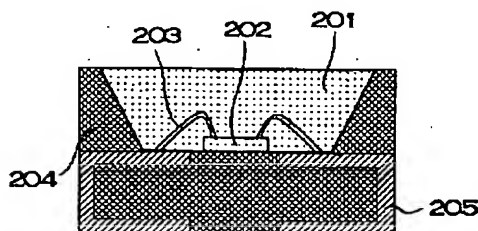
【図12】図12 (A) は、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ で表される実施例6のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。図12 (B) は、主ピーク波長が450nmを有する実施例6のLEDチップの発光スペクトルを示す。図12 (C) は、実施例6の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

【図13】図13 (A) は、 $Y_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}:Ce$ で表される実施例7のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。図13 (B) は、主ピーク波長が450nmを有する実施例7のLEDチップの発光スペクトルを示す。図13 (C) は、実施例7の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

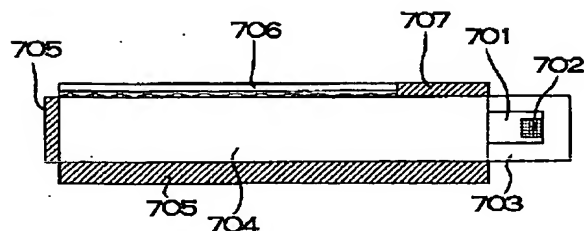
【符号の説明】

101、701・・・フォトルミネッセンスが含有されたコーティング部
102、202、702・・・LEDチップ
103、203・・・導電性ワイヤー
104・・・モールド部材
105・・・マウント・リード
106・・・インナー・リード
201・・・フォトルミネッセンスが含有されたモールド部材
204・・・筐体
205・・・筐体に設けられた電極
501・・・発光ダイオード
504・・・筐体
505・・・遮光部材
506・・・充填材
601・・・LED表示器
602・・・ドライバー
603・・・RAM
604・・・階調制御手段
703・・・金属製基板
704・・・導光板
705、707・・・反射部材
706・・・散乱シート

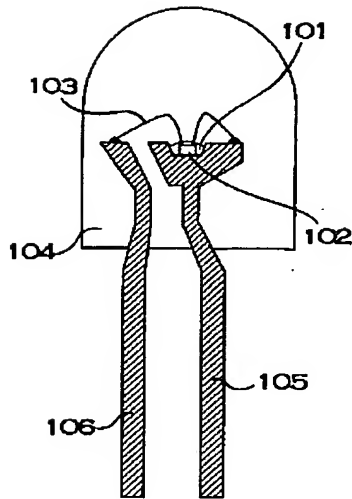
【図2】



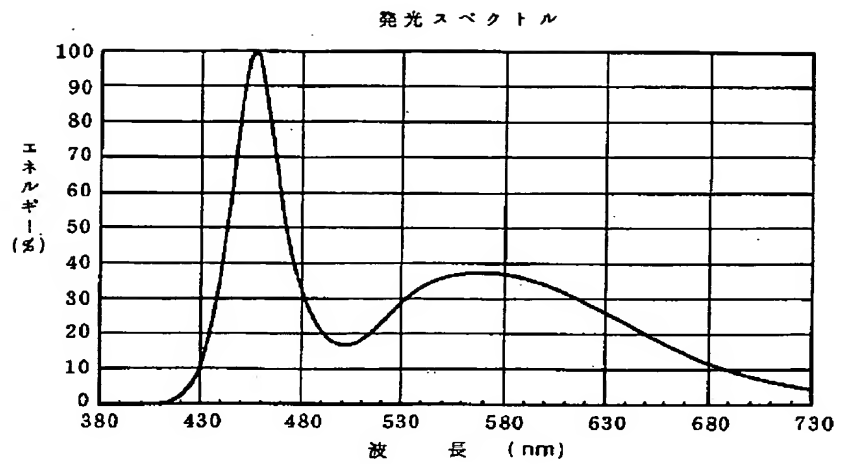
【図7】



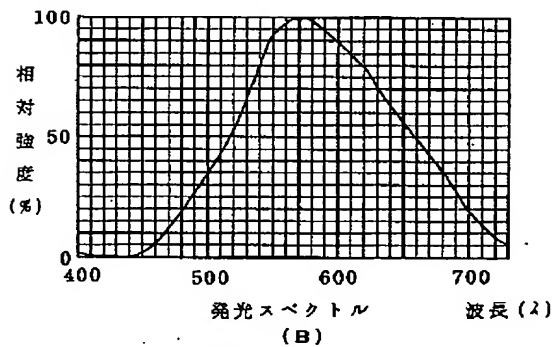
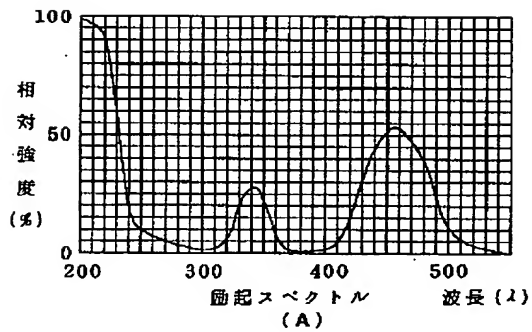
【図1】



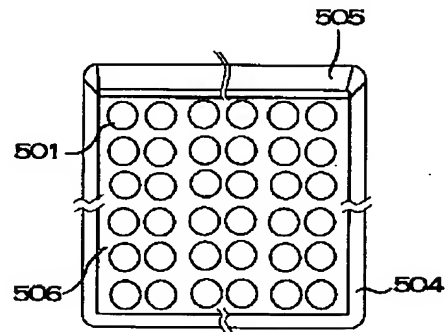
【図3】



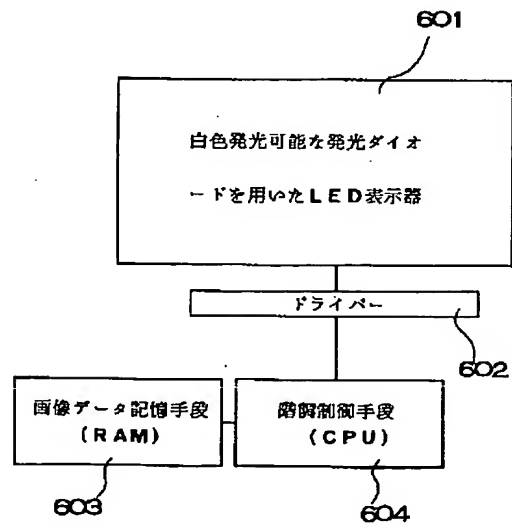
【図4】



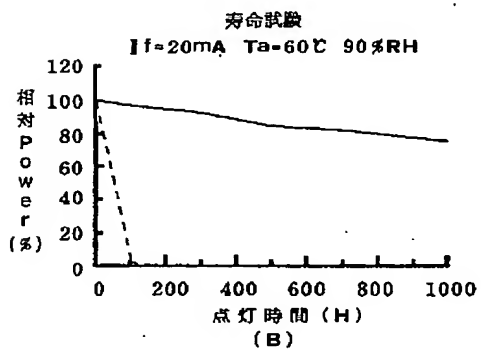
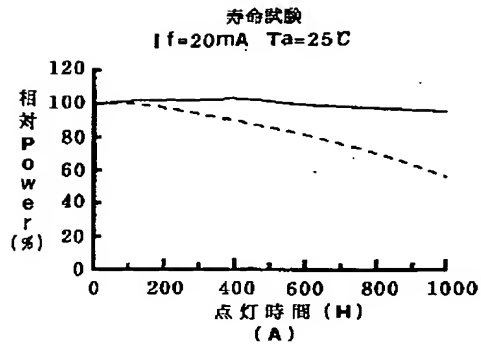
【図5】



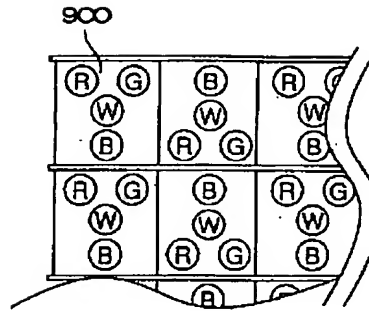
【図6】



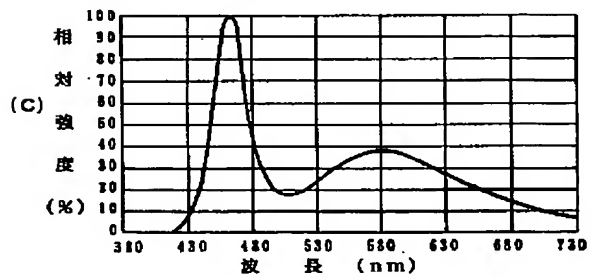
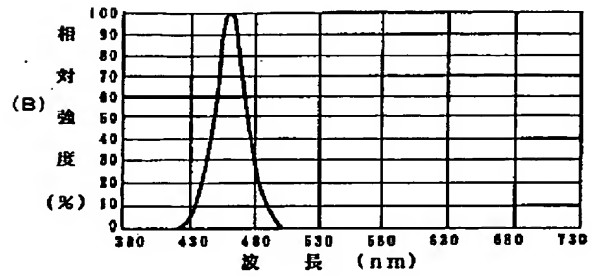
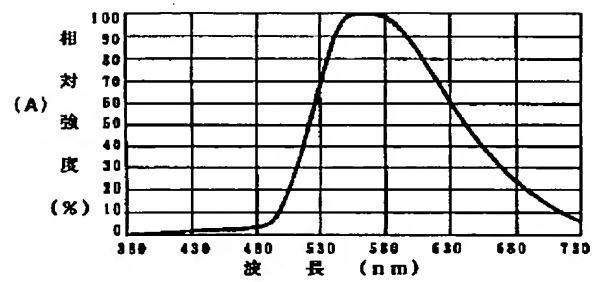
【図8】



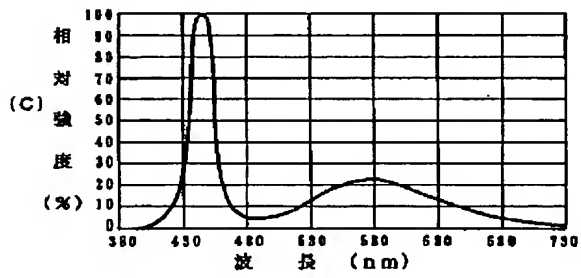
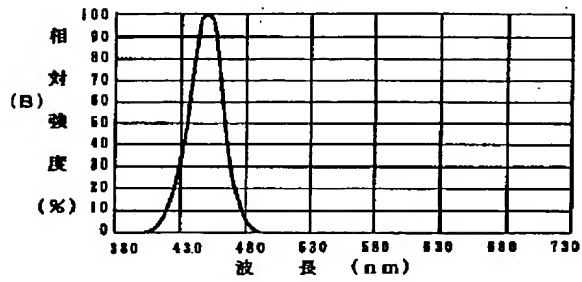
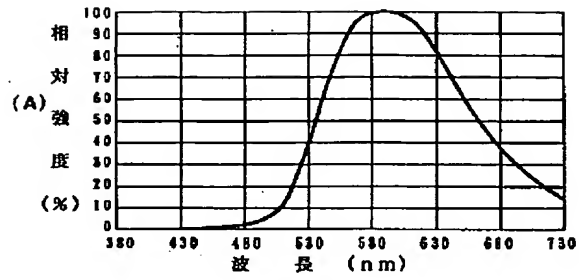
【図9】



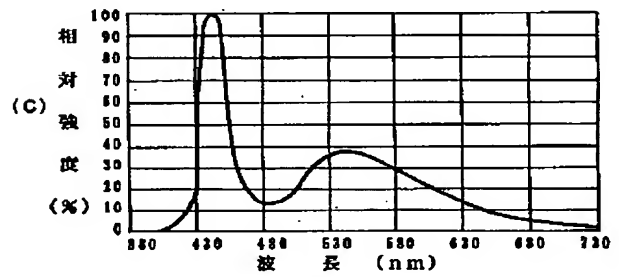
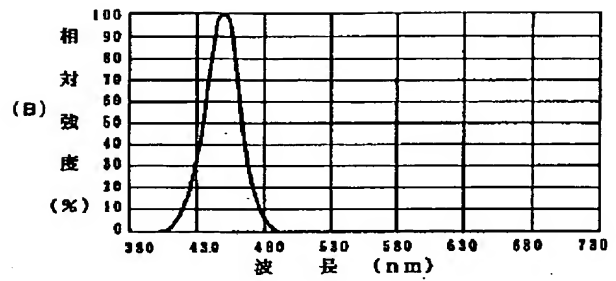
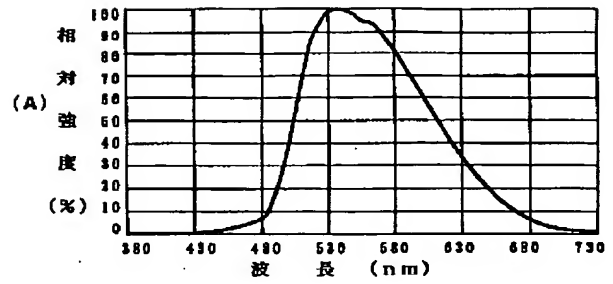
【図10】



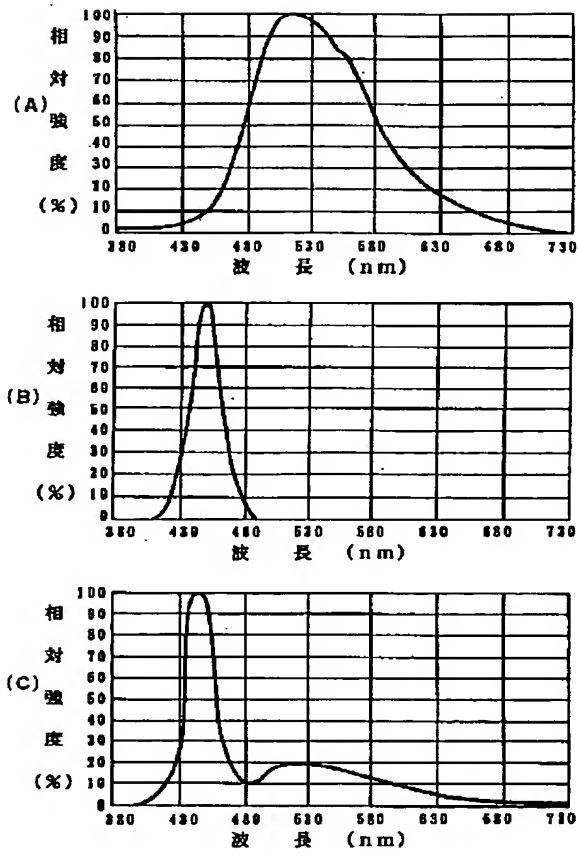
【図 11】



【図 12】



【図13】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.